

04-039665

1992-094027  
1990-0146803

**JP 2881969 B2**

TI Material sensitive to radioactive ray e.g. gamma ray - for resist for semiconductor IC, comprising adamantyl acrylate or alpha-substd. acrylate polymer or their copolymer.

DC A21 A89 G06 K08 L03 P84 R46 U11

PA (FUJI) FUJITSU LTD

PI JP 04039665 A 19920210 (199212)\* 4p  
JP 2881969 B2 19990412 (199920) 4p <---

ADT JP 04039665 A JP 1990-146803 19900605; JP 2881969 B2 JP 1990-146803 19900605

FDT JP 2881969 B2 Previous Publ. JP 04039665

PRAI JP 1990-146803 19900605

AN 1992-094027 [12] WPIDS

## Abstract

The material comprises an ester acrylate having adamantane skeleton at the ester portion, or alpha-substituted ester acrylate polymer, or its ester copolymer. The pattern is formed as follows (a) a resist is formed, using the material; (b) the resist is exposed selectively to radiation; (c) development is done to the substrate.

The resist is pref. for gamma rays (426 nm) and is based on a phenol novolak resin.

USE/ADVANTAGE - The material is used for semiconductor integrated circuits. The resulting resist pattern has high transparency and sufficient etching resistance, for forming a submicron pattern.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2881969号

(45)発行日 平成11年(1999) 4月12日

(24)登録日 平成11年(1999) 2月 5 日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/038	5 0 5	G 0 3 F 7/038 5 0 5
7/40	5 2 1	7/40 5 2 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

請求項の数 2 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平2-146803	(73)特許権者	999999999 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1 番1号
(22)出願日	平成2年(1990)6月5日	(72)発明者	武智 敏 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(65)公開番号	特開平4-39665	(74)代理人	弁理士 井桁 貞一
(43)公開日	平成4年(1992)2月10日		
審査請求日	平成8年(1996)11月7日	審査官	前田 佳与子
		(56)参考文献	特開 平2-291559 (J P, A) 特開 昭58-211181 (J P, A)
		(58)調査した分野(Int.Cl. <sup>6</sup> , D B名)	G03F 7/038 G03F 7/40

(54)【発明の名称】 放射線感光レジストとパターン形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いは該エステルの共重合体からなり、ドライエッチング用のマスクとして用いられることを特徴とする放射線感光レジスト。

【請求項2】 エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いは該エステルの共重合体からなる放射線感光材料を用いてレジストを形成し、該レジストを塗布した被処理基板に放射線を選択露光した後に現像し、ドライエッチングに用いるレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【概要】

2

放射線用レジストに関し、

優れたエッチング耐性を示すと共に放射線、特に遠紫外光に対して透明性に優れたレジストを実用化することを目的とし、

エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いは該エステルの共重合体からなる放射線感光材料を用いてレジストを形成し、該レジストを塗布した被処理基板に放射線を選択露光した後に現像し、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を構成する。

【産業上の利用分野】

本発明は放射線感光材料とパターン形成方法に関する。

半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化

されており、これと共に配線パターンの最小線幅はサブミクロン (Sub-micron) に及んでいるが更に微細化の傾向にある。

こゝで、微細パターンの形成には薄膜を形成した被処理基板上にレジストを被覆し、選択露光を行った後に現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを溶解除去することにより薄膜パターンを得る写真蝕刻技術の使用が必須である。

この写真蝕刻技術に使用する光源として、当初は紫外線が使用されていたが、波長による制限からサブミクロン幅の解像は不可能であり、これに代わって波長の短い遠紫外線や電子線、 $x$ 線などを光源としてサブミクロン幅の解像が行われるようになった。

本発明はこれら放射線用レジスト材料に関するものである。

#### 〔従来の技術〕

レジストとして従来はフェノール樹脂をベースとするものが数多く開発されてきた。

然し、これらの材料は芳香族環を含むために光の吸収が大きく、そのため微細化に対応できるだけのパターン精度は得られない。

一方、吸収の少ない樹脂としてポリメチルメタクリレート (略称PMMA) やポリメチルイソプロピルケトン (略称PMIPK) などが検討されているが、芳香族環を含んでいないために充分なエッチング耐性をもっていない。

これらのことから、透明性に優れ、且つ充分なエッチング耐性を備えたレジストは実用化されていない。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

以上記したようにサブミクロンの微細パターンを現像するには遠紫外光に対して透明性が優れ、且つ、充分なエッチング耐性をもつ感光材料が必要であり、この両方の特性を兼ね備えた放射線感光材料を実用化することが課題である。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記の課題は、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いは該エステルの共重合体からなり、ドライエッチング用のマスクとして用いられる放射線感光レジストと、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いは該エステルの共重合体からなる放射線感光材料を用いてレジストを形成し、該レジストを塗布した被処理基板上に放射線を選択露光した後に現像し、ドライエッチングに用いるレジストパターンを形成するパターン形成方法とによって解決することができる。

#### 〔作用〕

本発明は遠紫外光に対して透明性が優れ、且つ、充分なエッチング耐性をもつ感光材料として、アダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル

酸エステルの重合体か、或いはこのエステルの共重合体からなる材料を用いるものである。

すなわち、第1図の(1)式で構造を示すアダマンタン( $C_{10}H_{16}$ )は椅子型構造のシクロヘキサン環を構成単位としており化学的に非常に安定な化合物として知られ、医薬品への用途開発が試みられている。

発明者はアダマンタン骨格を分子中に含むポリマーは芳香族環がないにも拘らず優れたエッチング耐性を示し、また遠紫外光に対して吸収が少ない点に着目した。

そこで、この特徴を活かし、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステルまたは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体か、或いはこのエステルの共重合体を感光材料として使用するものである。

このような感光材料は優れたエッチング耐性をもつと共に透明性に優れているため、精度よくサブミクロパターンを形成することができる。

#### 〔実施例〕

##### 実施例1:

第1図の(2)式に構造式を示すアダマンチルメタクリレート4.4gとベンゼン5.0gに反応開始剤としてアゾイソブロンニトリル (略称AIBN) 0.5モル%を加え、70°Cで約8時間重合した後、メタノールで再沈精製を行った結果、重量平均分子量18万、分散度1.6のポリマーが得られた。

これをキシレン溶液とした後、石英基板上に1.0 $\mu$ m厚に被覆し、遠紫外光(248nm)に対する透明性を調べた結果、透過率は97%であって、PMMAと同等であった。

なお、PMMAの透過率は98%またはフェノールノボラック樹脂の透過率は30%である。

更に、四弗化炭素ガス( $CF_4$ )によるエッチングレートとPMMAと比較した結果、PMMAのエッチングレートが1330Å/分であるのに対しポリアダマンチルメタクリレートは860Å/分と優れていた。

なお、エッチング条件は、 $CF_4$ の流量は20sccm、真空度は $1 \times 10^{-3}$  torr、 $\mu$ 波の出力は1KW、高周波電力は100Wである。

次に、得られたアダマンチルメタクリレートポリマーに架橋剤として第1図の(3)式に構造式を示す4,4'-ジアジジフェニルメチレンを20重量%添加してキシレン溶液とし、Si基板上に0.5 $\mu$ mの厚さに塗布した後、100°Cで30分間ブリベークした。

その後、キセノン・水銀( $Xe-Hg$ )ランプにより30秒間露光した後、キシレンで60秒間現像してパターンニング特性を調べた。

その結果、0.6 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターンを解像することができた。

##### 比較例1:

フェノールノボラック樹脂をベースにしたg線(436nm)用レジストを用い、実施例1と同様な実験を行ったが、得られたレジストパターンの断面形状はテーパー状

となった。

#### 実施例2:

実施例1のアダマンチルメタクリレートの代わりに第1図の(4)式に構造式を示すジメチルアダマンタンアクリレートを用いて同様な実験を行った結果、同様な結果が得られた。

#### 実施例3:

実施例1において架橋剤として4,4'-ジアジドフェニルメチレンの代わりに第1図の(5)式に構造式を示す4,4'-ジアジドフェニルスルホンを用いても同様な結果を得ることができた。

#### 実施例4:

AIBNを重合開始剤とし、アダマンチルメタクリレートとメタクリル酸とを1,4-ジオキサン中で80°C, 8時間重合させた後、ヘキサンをを用いて再沈精製を行った結果、重量平均分子量2万、分散度2.0、組成比が7:3の共重合体が得られた。

このポリマーに架橋剤として4,4'-ジアジドフェニルメチレンを30重量%加えてシクロヘキサン溶液とし、Si基板上に0.5μmの厚さに塗布した後、100°C, 30分間ブリベークを行った。

その後、Xe-Hgランプにより30秒間露光したのち、アルカリ現像を行った。

その結果、0.5μmのライン・アンド・スペースパターンを解像することができた。

なお、エッチング耐性はポリアダマンチルメタクリレートの場合と同様であった。

#### 実施例5:

実施例4と同様な方法によりアダマンチルメタクリレートとメタクリル酸と-ブチルを共重合した結果、重量平均分子量1.2万、分散度1.5、組成比が6:4の共重合体が得られた。

このポリマーに酸発生剤であり、第1図の(6)式に構造式を示すトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロスフェートを5重量%加えてシクロヘキサン溶液とし、Si基板上に1.0μmの厚さに塗布した後、90°C, 30分間ブリベークを行った。

その後、Xe-Hgランプにより5秒間露光したのち、110°Cで20分のベークを行った後、アルカリ現像を行った。

その結果、0.5μmのライン・アンド・スペースパターンを解像することができた。

なお、エッチング耐性はポリアダマンチルメタクリレートの場合と同様であり、また樹脂の透明性がPMMAと同様であった。

#### 実施例6:

実施例5において、酸発生剤として第1図の(7)式に構造式を示すジフェニルアイオードヘキサフルオロスフェートを用いても同様な結果が得られた。

#### 実施例7:

実施例4においてアダマンチルメタクリレートの代わりにアダマンチルアクリレートを用いた場合も同様な結果を得ることができた。

#### 実施例8:

実施例1と同様の溶液重合により、重量平均分子量1.2万、分散度1.5、組成比が6:4の共重合体が得られた。

この重合体に第1図の(8)式に構造式を示す4-4'-ジアドカルコンを7重量%添加してキシレン溶液とした。

この溶液をSi基板上に1.0μmの厚さに塗布した後、N<sub>2</sub>気流中で200°C, 1時間のブリベークを行い、熱架橋させて不溶化した後、加速電圧20kVの電子線露光装置で露光した。

この後、キシレンで現像した結果、64μC/cm<sup>2</sup>の露光量で0.8μmのライン・アンド・スペースパターンを解像することができた。

なお、同様な実験をPMMAを用いて行い、エッチング耐性を比較した結果、PMMAの1.5倍であった。

#### 実施例9:

実施例5において現像液としてアルカリ現像液の代わりにキシレンを用いることにより、0.8μmのライン・アンド・スペースのネガパターンを得ることができた。

#### 【発明の効果】

本発明によれば、電離放射線に対し、透明性が高く、且つ十分なエッチング耐性をもつレジストパターンを得ることができ、これによりサブミクロン・パターンを得ることができる。

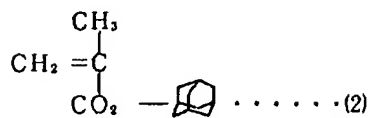
#### 【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の実施において使用した有機化合物の構造式である。

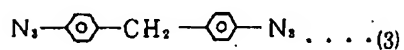
## 【第1図(その1)】



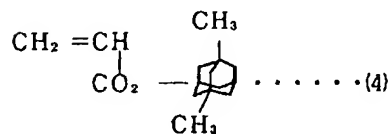
アダマンタンの構造式



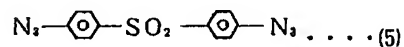
アダマンチルメタクリレートの構造式



4, 4' - ジアジドフェニルメチレンの構造式



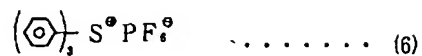
ジメチルアダマンタンアクリレートの構造式



4, 4' - ジアジドジフェニルスルホンの構造式

本発明の実施において使用した有機化合物の構造式

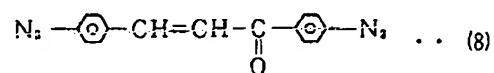
## 【第1図(その2)】



トリフェニルスルホニウムヘキサフクロホスフェートの構造式



ジフェニルアイオードヘキサフクロホスフェートの構造式



4, 4' - ジアジドカルコンの構造式

本発明の実施において使用した有機化合物の構造式